

⑤① Int. Cl. 3 = Int. Cl. 2

Int. Cl. 2:

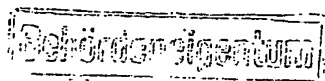
B 05 D 7/16

B 05 D 3/02

C 09 D 3/74

①⑨ **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

DEUTSCHES PATENTAMT



DE 29 06 134 A 1

①①

Offenlegungsschrift 29 06 134

②①

Aktenzeichen:

P 29 06 134.5

②②

Anmeldetag:

17. 2. 79

④③

Offenlegungstag:

28. 8. 80

③①

Unionspriorität:

③② ③③ ③①

⑤④ **Bezeichnung:** Polyvinylchloridplastisole mit verbessertem Eigenschaftsbild

⑥① **Zusatz zu:** P 25 12 366.4

⑦① **Anmelder:** Schering AG, 1000 Berlin und 4619 Bergkamen

⑦② **Erfinder:** Burba, Christian, Dipl.-Chem. Dr., 4711 Herbern; Volland, Hans-Günter, 4750 Unna; Esper, Norbert, 4619 Bergkamen

DE 29 06 134 A 1

Patentansprüche

1. Weitere Ausbildung des Verfahrens gemäß Hauptpatent (Patentanmeldung P 25 12 366.4-45) zur Herstellung von Überzügen auf metallischen Werkstoffen durch Beschichten der Werkstoffe mit feinteiligem Polyvinylchlorid bzw. Vinylchloridcopolymerisaten, welche übliche Weichmacher, Füllstoffe, Additive und gegebenenfalls Haftvermittler enthalten, und Einbrennen der Beschichtungen bei Temperaturen zwischen 120 °C bis 200 °C, welche als Haftvermittler
 - A) Schiff'sche Basen mit 0,1 bis 1,4, vorzugsweise 0,1 bis 1,0, Azomethingruppen/100 g Verbindung und/oder
 - B) Enamine mit 0,1 bis 1,4, vorzugsweise 0,1 bis 1,0, Enamingruppen/100 g Verbindungallein oder im Gemisch, in Mengen von 0,1 bis 4,0, vorzugsweise 0,3 bis 2,0, Gewichtsprozent, bezogen auf die Polyvinylchloridformulierung enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß anstelle der unter A) und B) genannten Verbindungen
 - C) Uretidion- oder Isocyanuratgruppen im Molekül enthaltende Schiff'sche Basen mit 0,05 bis 1,4 Azomethingruppen/100 g Verbindung verwendet werden.
2. Verfahren zur Herstellung von Überzügen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Uretidion- oder Isocyanuratgruppen im Molekül enthaltenden Schiff'schen Basen 0,05 bis 1,0 Azomethingruppen/100 g Verbindung enthalten.

030035/0216

ORIGINAL INSPECTED

3. Verfahren gemäß Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Werkstoffe unvorbehandeltes Aluminium, Glas, Textilgewebe auf Basis von Polyestern verwendet werden.
4. Plastisole, enthaltend feinteiliges Polyvinylchlorid- bzw. Polyvinylchloridcopolymerisate, übliche Weichmacher, Füllstoffe, Additive und gegebenenfalls Haftvermittler, welche als Haftvermittler
- A) Schiff'sche Basen mit 0,1 bis 1,4, vorzugsweise 0,1 bis 1,0, Azomethingruppen/100 g Verbindung und/oder
- B) Enamine mit 0,1 bis 1,4, vorzugsweise 0,1 bis 1,0, Enamingruppen/100 g Verbindung
- allein oder im Gemisch, in Mengen von 0,1 bis 4,0, vorzugsweise 0,3 bis 2,0, Gewichtsprozent, bezogen auf die Polyvinylchloridformulierung, enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß die Plastisole anstelle der unter A) und B) genannten Verbindungen
- C) Uretdiongruppen oder Isocyanuratgruppen im Molekül enthaltende Schiff'sche Basen mit 0,05 bis 1,4 Azomethingruppen/100 g Verbindung enthalten.
5. Plastisole gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Uretdion- oder Isocyanuratgruppen im Molekül enthaltenden Schiff'schen Basen 0,05 bis 1,0 Azomethingruppen/100 g Verbindung enthalten.

Polyvinylchloridplastisole mit verbessertem Eigenschaftsbild

Gegenstand der Erfindung ist eine weitere Ausbildung des Verfahrens zur Herstellung von Überzügen auf metallischen Werkstoffen gemäß Hauptpatent (Patentanmeldung P 25 12 366.4-45), wobei in Abänderung zum Hauptpatent als haftverbessernde Zusätze Uretdiongruppen oder Isocyanuratgruppen enthaltende Schiff'sche Basen verwendet werden.

Die Verrottungsfestigkeit von Polyvinylchlorid bzw. dessen Copolymerisaten gegen aggressive Medien ist hinlänglich bekannt und wird auf breiter Basis zum Korrosionsschutz von metallischen Oberflächen, zum Verkleben an Dünnsblechkonstruktionen und zum Dichten an Schweißnähten, insbesondere im Automobilsektor genutzt.

Solche Überzüge werden in erster Linie in Form weichmacherhaltiger Vinylchlorid-Polymerisate (Plastisole) durch Streichen, Walzen oder Spritzen auf die Oberfläche der zu schützenden Werkstoffe aufgebracht. In einer weitverbreiteten Form bestehen solche Überzugsmassen (Plastisole) aus einem verpastbaren Polyvinylchlorid, das sich im besonderen durch ein definiertes Quellvermögen im Weichmacher auszeichnet, aus einem Weichmacher oder Weichmachergemisch, Füllstoffen, Stabilisatoren sowie gegebenenfalls Farbpigmenten und Polyvinylchlorid-Verarbeitungshilfsstoffen.

Die Formulierung von weichmacherhaltigen Polyvinylchlorid-Überzugsmassen, deren Herstellung sowie Anwendungstechnik ist weitgehend in Krekeler Wick, Kunststoff-Handbuch (1963) Band II, Teil 1, S. 396 ff., beschrieben.

Es ist bekannt, daß ein wesentliches Kriterium für die Güte solchermaßen applizierter Plastisole deren Haftung am beschichteten Werkstoff ist. Dies trifft vor allem für Überzüge auf Metallteilen zu. Lockere Adhäsion der Schutzschicht erhöht die Gefahr des Eindringens aggressiver Medien. Im Falle der Beschichtung kann so z. B. Wasser den Überzug leicht unterwandern und das Metall korrodieren. Dies wird um so eher möglich sein, je geringer die Haftung des Schutzfilms am Metall ist.

Gemäß der DE-AS 2 419 016 werden Isocyanuratpolymere, welche in höher siedenden Estern hergestellt werden, PVC-Plastisolen zur Verbesserung der Haftfähigkeit an synthetischen Textilstoffen zugesetzt. An schwierig zu verklebenden Untergründen wie unvorbehandeltem Aluminium ergeben sich keine ausreichenden Haftungen.

In der DE-OS 2 221 170 werden u. a. Zweikomponentensysteme, bestehend aus Uretdiongruppen enthaltenden Polyurethanen und Polyketiminen zur Herstellung von vernetzten Formkörpern und Filmen beschrieben. Eine befriedigende Haftung an unvorbehandeltem Aluminium ist mit diesem System nicht zu erzielen.

In der FR-PS 1 443 750 werden für spezielle Anwendungszwecke Aminosilane als Haftvermittler für PVC-Plastisole beschrieben. Diese Produkte zeigen erheblich verbesserte Klebeigenschaften. Ihr Einsatz muß jedoch auf hochwertige Spezialprodukte beschränkt bleiben, da ihr Einsatz

in der Massenproduktion aus Kostengründen nicht realisierbar ist.

Gemäß bisher nicht zum bekannten Stand der Technik gehörenden Vorschlägen kann eine Kostensenkung bei gleichbleibend guten Klebeigenschaften dadurch erzielt werden, daß man den Plastisolfomulierungen Verbindungen, welche mindestens eine Azomethin- und eine Silangruppe im Molekül enthalten, oder entsprechende Mischungen aus zwei oder mehreren dieser Verbindungen, zusetzt. Aber auch diese Produkte sind für den Einsatz in Massenprodukten noch relativ teuer.

Es bestand somit ein Bedarf an wirtschaftlichen Plastisolen, mit welchen hochfeste Verbindungen zwischen den verschiedensten Werkstoffen, insbesondere auch bei den schwierig zu verklebenden Untergründen, wie beispielsweise unvorbehandeltem Aluminium, herzustellen sind.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, Haftvermittler für PVC-Plastisole zu finden, die die oben genannten Nachteile nicht aufweisen und die auch bei schwierigen Untergründen, wie z. B. unvorbehandeltem Aluminium und Glas, hohe Haftungen der Schutzüberzüge bzw. hohe Bindefestigkeiten der Klebeverbindungen aufweisen.

Gegenstand des Hauptpatentes (Patentanmeldung P 25 12 366.4-45) ist ein Verfahren zur Herstellung von Überzügen auf metallischen Werkstoffen durch Beschichten der Werkstoffe mit feinteiligem Polyvinylchlorid bzw. Vinylchloridcopolymerisaten, welche übliche Weichmacher, Füllstoffe, Additive und Haftvermittler enthalten, und Einbrennen der Beschichtungen bei Temperaturen zwischen 120 bis 200 °C, das dadurch gekennzeichnet

net ist, daß man als Haftvermittler

- A) Schiff'sche Basen mit 0,1 bis 1,4 Azomethin-
gruppen/100 g Verbindung und/oder
- B) Enamine mit 0,1 bis 1,4 Enamingruppen/100 g
Verbindung

allein oder im Gemisch, in Mengen von 0,1 bis 4,0 Gewichtsprozent, bezogen auf die Polyvinylchloridformulierung, verwendet.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine weitere Ausbildung des Verfahrens gemäß Hauptpatent (Patentanmeldung P 25 12 366.4-45) zur Herstellung von Überzügen auf metallischen Werkstoffen durch Beschichten der Werkstoffe mit feinteiligem Polyvinylchlorid bzw. Vinylchloridcopolymerisaten, welche übliche Weichmacher, Füllstoffe, Additive und gegebenenfalls Haftvermittler enthalten, und Einbrennen der Beschichtungen bei Temperaturen zwischen 120 °C bis 200 °C, welche als Haftvermittler

- A) Schiff'sche Basen mit 0,1 bis 1,4, vorzugsweise 0,1 bis 1,0, Azomethingruppen/100 g Verbindung und/oder
- B) Enamine mit 0,1 bis 1,4, vorzugsweise 0,1 bis 1,0, Enamingruppen/100 g Verbindung

allein oder im Gemisch, in Mengen von 0,1 bis 4,0, vorzugsweise 0,3 bis 2,0, Gewichtsprozent, bezogen auf die Polyvinylchloridformulierung enthalten, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß anstelle der unter A) und B) genannten Verbindungen

- C) Uretidion- oder Isocyanuratgruppen im Molekül enthaltende Schiff'sche Basen mit 0,05 bis 1,4, vorzugsweise 0,05 bis 1,0, Azomethingruppen/100 g Verbindung verwendet werden.

030035/0216

-18-7

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Plastisole, enthaltend feinteiliges Polyvinylchlorid bzw. Polyvinylchloridcopolymerisate, übliche Weichmacher, Füllstoffe, Additive und gegebenenfalls Haftvermittler, welche als Haftvermittler

- A) Schiff'sche Basen mit 0,1 bis 1,4, vorzugsweise 0,1 bis 1,0, Azomethingruppen/100 g Verbindung und/oder
- B) Enamine mit 0,1 bis 1,4, vorzugsweise 0,1 bis 1,0, Enamingruppen/100 g Verbindung

allein oder im Gemisch, in Mengen von 0,1 bis 4,0, vorzugsweise 0,3 bis 2,0, Gewichtsprozent, bezogen auf die Polyvinylchloridformulierung, enthalten, welche dadurch gekennzeichnet sind, daß die Plastisole anstelle der unter A) und B) genannten Verbindungen

- C) Uretdiongruppen oder Isocyanuratgruppen im Molekül enthaltende Schiff'sche Basen mit 0,05 bis 1,4, insbesondere 0,05 bis 1,0, Azomethingruppen/100 g Verbindung enthalten.

Die besonderen Vorteile der erfindungsgemäßen Plastisole sind darin zu sehen, daß sie bereits bei relativ niedrigen Temperaturen, nämlich zwischen 100 und 200 °C, insbesondere zwischen 120 und 160 °C, eingebrannt werden können und zu Überzügen auf normalen metallischen Werkstoffen, wie z.B. Karosserieblechen,

aber auch insbesondere auf den sogenannten schwierigen Untergründen, wie unvorbehandeltem Aluminium oder Glas, führen, die eine sehr gute Haftfestigkeit aufweisen und die nicht zu störenden Farbänderungen und nicht zu Strukturmängeln des Überzugs und Blasenbildung führen. Andere Werkstoffe, welche unter Mitverwendung der erfindungsgemäßen Haftvermittler mit Erfolg verklebt werden können, sind z. B. die handelsüblichen Textilgewebe auf Basis von Kunststoffen wie insbesondere Polyester.

Der erfindungsgemäß gefundene Effekt ist umso überraschender, als beispielsweise weder die Schiff'schen Basen noch die Uretdiongruppen bzw. Isocyanuratgruppen enthaltenden Verbindungen allein oder als Mischung Haftung an den schwierig zu verklebenden Untergründen zeigen.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen, welche mindestens eine Azomethin- und eine Uretdion- oder Isocyanuratgruppe im Molekül enthalten, sind Umsetzungsprodukte aus Schiff'schen Basen mit Uretdion- oder Isocyanuratgruppen enthaltenden Verbindungen.

Neben den genannten Gruppen enthalten die jeweiligen Komponenten noch reaktive Gruppen, welche eine direkte oder indirekte Verknüpfung der Komponenten ermöglichen. So können in den Schiff'schen Basen als reaktive Gruppen z. B. Hydroxylgruppen, Merkaptogruppen, vorzugsweise Aminogruppen, in der Uretdion- oder Isocyanuratgruppen enthaltenden Komponente Hydroxylgruppen, Merkaptogruppen, vorzugsweise Isocyanatgruppen, und Epoxidgruppen, vorliegen.

Vorzugsweise werden die Komponenten so ausgewählt, daß eine direkte Verknüpfung über z. B. Aminogruppen der Schiff'schen Basen mit Isocyanatgruppen oder Epoxidgruppen der Uretidion- oder Isocyanuratgruppen enthaltenden Komponente möglich ist.

Hierbei werden die Komponenten vorzugsweise in äquivalenten Mengen, bezogen auf die reaktiven Gruppen, eingesetzt. Überschüsse der einen oder anderen Komponente sind jedoch ebenfalls möglich. Der erfindungsgemäße Effekt wird dadurch nicht beeinträchtigt. Beachtet werden müssen allerdings mögliche Wechselwirkungen mit den Komponenten der Plastisolrezeptur.

Die indirekte Verknüpfung über sogenannte Brückenkomponenten, welche mit den unterschiedlichen reaktiven Gruppen der jeweiligen Komponenten reagieren können, ist aber ebenfalls durchführbar.

Die erfahrungsgemäßen Haftvermittler können neben den Azomethin-, Uretidion- bzw. Isocyanuratgruppen bevorzugt noch folgende Gruppierungen aufweisen

- a) Aminogruppen
- b) Harnstoff-, Urethangruppen
- c) Amidgruppen.

Die Herstellung der an sich bekannten, erfindungsgemäß mitzuverwendenden Schiff'schen Basen erfolgt nach den üblichen Verfahren, wie sie z. B. Norton et al., Journal of Organic Chemistry, Vo. 19 II (1954) S. 1054 - 1065 und C. Mannich und H. Davidson, Ber. dtsh. chem. Ges. 69 (1936) S. 2016 ff, beschrieben haben, aus Aminen und Ketonen bzw. Aldehyden.

10

Als Amine zur Herstellung von Schiff'schen Basen kommen solche Amine in Betracht, welche nach der Reaktion mit der Karbonylkomponente noch freie Aminwasserstoffatome enthalten, insbesondere die Polyalkylenpolyamine wie Triäthylentetramin, Tetraäthylenpentamin, Tripropylentetramin, Tetrapropylenpentamin, Dipropylentriamin, 3-(2-Aminoäthyl)aminopropylamin, N,N'-Bis-(3-aminopropyl)äthylendiamin sowie höhere Polyäthylen- bzw. Polypropylenpolyamine und insbesondere Diäthylentriamin.

Zur Herstellung der erfindungsgemäß einzusetzenden Schiff'schen Basen kommen auch freie Aminogruppen tragende Kondensationsprodukte von Polycarbonsäuren mit einem Überschuß an mehrwertigen Aminen, die in der Technik als Polyaminoamide bezeichnet werden, in Betracht. Bevorzugte Polyaminoamide basieren auf dimerisierten höheren ungesättigten Fettsäuren und Polyalkylenpolyaminen, wie Diäthylentriamin, Triäthylentetramin, Dipropylentriamin usw. Die Polyaminoamide auf Basis der dimerisierten Fettsäuren bzw. Polyaminoimidazoline, die aus diesen durch Abspaltung eines weiteren Mols Wasser entstehen, sind in der Technik als Härtungsmittel für Epoxidharze bekannt (z. B. DE-PS 972 757 und DE-PS 1 420 472).

Als gebräuchliche Ketone seien Aceton, Methyläthylketon, Diäthylketon, gegebenenfalls substituierte Cyclohexanone, Cyclopentanone, Diisobutylketon und insbesondere Methylisobutylketon, als mögliche Aldehyde Butyraldehyd, Isobutyraldehyd, Benzaldehyd genannt.

Die so hergestellten Schiff'schen Basen können allein oder im Gemisch für die weitere Reaktion eingesetzt werden.

Als Uretidion- bzw. Isocyanuratgruppen enthaltende Verbindungen kommen die nach bekannten Verfahren hergestell-

- 9 - M

ten Additionsprodukte aus aliphatischen, cycloaliphatischen sowie die aus aromatischen und aliphatischen Isocyanaten hergestellten Produkte in Betracht (vgl. DE-OS 1 934 763, DE-OS 2 221 170, DE-AS 2 419 016).

Vorzugsweise werden die bekannten Additionsprodukte aus 2 bzw. 3 Mol Isophorondiisocyanat sowie das ebenfalls handelsübliche Additionsprodukt aus 3 Mol Toluylendiisocyanat und 2 Mol Hexamethylendiisocyanat und Triglycidylisocyanurat und Tris-(hydroxyäthyl)-isocyanurat verwendet.

Präpolymere Uretidion- bzw. Isocyanuratgruppen enthaltende Verbindungen, welche z. B. durch Addition von überschüssigen Uretidion- bzw. Isocyanuratgruppen enthaltenden Isocyanaten mit Polyolen wie z. B. Polyesterdiole hergestellt werden, kommen ebenfalls in Betracht.

Mischungen mit Anteilen an uretidiongruppenfreien oder isocyanuratgruppenfreien Isocyanaten sind zur Modifizierung geeignet.

Als Verknüpfungsbausteine können alle Verbindungen verwendet werden, welche mit den reaktiven Gruppen der Komponenten Additionsreaktionen eingehen können, insbesondere Epoxidgruppen enthaltende Bausteine wie aliphatische oder aromatische Glycidylbindungen wie insbesondere die sich von Bisphenolen und Novolaken ableitenden Glycidyläther und Isocyanatgruppen enthaltende Bausteine.

- 10 -
112

Das Verhältnis von Schiff'schen Basen und der Uretidion- bzw. Isocyanuratgruppen enthaltenden Komponente zu den Verknüpfungsbausteinen wird vorteilhafterweise so gewählt, daß auf ein Äquivalent Verknüpfungsbaustein je ein halbes Äquivalent, bezogen auf die jeweiligen reaktiven Gruppen, der Schiff'schen Basen und der Uretidion- bzw. Isocyanuratgruppen enthaltenden Komponente kommen.

Die erfindungsgemäßen Haftvermittler können allein oder in Mischung in Mengen von 0,05 Gew.-% bis 4 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf die Plastisolformulierung, eingesetzt werden. Mischungen mit üblichen Haftvermittlern, welche inert gegenüber den erfindungsgemäßen Haftvermittlern sind, eignen sich ebenfalls zur Modifizierung, wenn es sich um normale - z. B. metallische - Materialien handelt. Bei den sogenannten schwierig zu verklebenden Materialien muß mit einem Abfall der Klebwerte - abhängig von den jeweiligen Mischungsverhältnissen - gerechnet werden.

Der erfindungsgemäße Effekt des Haftvermittlers ist einerseits von dessen Art und der Menge in der jeweiligen Plastisolrezeptur sowie der Art des jeweiligen Untergrundes abhängig, andererseits ist auch die Zusammensetzung der Plastisolformulierung nicht ohne Einfluß. Das heißt, die Wirksamkeit des Haftvermittlers muß wegen der Vielzahl der Bestandteile in den unterschiedlichen Plastisol-Rezepturen (PVC, Weichmacher, Extender, Füllstoff, Stabilisator) jeweils geprüft werden. Die Optimierung ist für die jeweilige Plastisolrezeptur in der Regel anhand einiger Orientierungsversuche leicht möglich.

Herstellung der erfindungsgemäßen HaftvermittlerHaftvermittler A

Addukt aus einer Schiff'schen Base aus Diäthylentriamin (DTA) und Methylisobutylketon (MiBK) und einem Uretidiongruppen enthaltenden Isocyanat aus 2 Mol Isophorondiisocyanat (IPDI). Zu 53,6 g einer Schiff'schen Base aus DTA und MiBK (AZ 629) tropft man bei 50 °C innerhalb von 75 Minuten 64,9 g eines dimeren IPDI's (als 60 %ige Lösung in Shellsol A) mit 12,93 % NCO, hergestellt wie z. B. in der DE-OS 1 934 763 beschrieben. Man rührt weitere 3 Stunden bei 50 - 60 °C und verdünnt mit Shellsol A auf eine 70 %ige Lösung mit einer AZ von 169 (ber. 171) und NCO: < 0,1 %.

Haftvermittler B

Addition einer Schiff'schen Base aus DTA und MiBK an ein Isocyanuratgruppen enthaltendes Isocyanat aus 3 Mol Toluylendiisocyanat (TDI) und 2 Mol Hexamethylendiisocyanat (HDI). Zu 53,6 g einer Schiff'schen Base aus DTA und MiBK tropft man innerhalb einer Stunde bei 45 - 50 °C 79 g eines Isocyanurates auf Basis TDI und HDI (60 %ig in Butylacetat) mit einem NCO-Gehalt von 10,64 % sowie 69,6 g Äthylenglykolacetat (EGA). Man rührt weitere 4 Stunden bei max. 60 °C und erhält eine 50 %ige Lösung mit einer AZ von 105 (ber. 111) NCO: < 0,1 %.

Haftvermittler C

Addukt aus einer Schiff'schen Base aus Diäthylentriamin und Methylisobutylketon und einem Isocyanuratgruppen enthaltenden Isocyanat aus 3 Mol Isophorondiisocyanat.

80,4 g der Schiff'schen Base aus DTA und MIBK (AZ 629) werden auf 50 °C erwärmt. Hierzu tropft man innerhalb von 75 Minuten 102,9 g eines handelsüblichen trimerisierten IPDI's mit 12,23 % NCO (70 %ig in EGA/Xylol 1 : 2). Man rührt weitere 3 Stunden bei 50 - 60 °C und verdünnt mit EGA/Xylol im Verhältnis 1 : 2 auf eine 70 %ige Lösung.

Diese Lösung hat eine AZ von 154 (ber. 154) und einen NCO-Gehalt von < 0,1 %.

Haftvermittler D

Addition einer Schiff'schen Base aus DTA und MIBK an Triglycidylisocyanurat. Zu einer Lösung von 80,4 g der Schiff'schen Base wie in C) in 47,3 g Äthylglykolacetat gibt man unter Rühren bei 50 °C in ca. 30 Minuten 29,7 g Triglycidylisocyanurat. Man heizt auf 110 °C auf und rührt ca. 3 Stunden bei dieser Temperatur nach.

Diese Lösung hat eine AZ von 285.

Haftvermittler E

Reaktionsprodukt aus Polycaprolactondiol, IPDI-isocyanurat und DTA-MIBK-Ketimin. Zu einer Lösung von 50,8 g Polycaprolactondiol (OH-Zahl 55,2) in 32,7 g Äthylglykolacetat und 65,4 g Xylol gibt man 26,8 g der Schiff'schen Base wie in C) und 51,5 g einer 70%igen Lösung von IPDI-Isocyanurat in Xylol/Äthylglykolacetat 2 : 1, wobei die Temperatur des Reaktionsgemisches spontan von Raumtemperatur auf 65 °C steigt. Man läßt auf Raumtemperatur abkühlen und rührt, bis sich IR-spektroskopisch kein NCO mehr nachweisen läßt. Man erhält eine ca. 50%ige Lösung in Xylol/Äthylglykolacetat mit der AZ von 41 (ber. 43,5).

Verwendung der Haftvermittler

Plastisolrezeptur, an der die erfindungsgemäßen Haftvermittler abgeprüft wurden:

- 45 Gewichtsteile eines verpastbaren Emulgator enthaltenden PVC's mit K-Wert 70 (Vinriol P 70)
- 55 Gewichtsteile Phthalsäure-di-2-äthylhexylester
- 100 Gewichtsteile Füllstoffgemisch aus 50 % Kreide und 50 % Bariumsulfat
- 1,5 Gewichtsteile Diisobutylzinn-di-iso-octyl-thioglycolsäureester.

Das Plastisol wurde in an sich bekannter Weise aus dem Polyvinylchloridpulver mit dem Weichmacher sowie den Füllstoffen und dem Stabilisator durch innige Vermischung hergestellt. Danach wurden die erfindungsgemäßen Haftvermittler A - E in Zugabemengen laut nachfolgender Tabelle unter Rühren zugesetzt, um das gebrauchsfertige Plastisol zu erhalten.

Die mit den erfindungsgemäßen Plastisolen erzielbaren Bindefestigkeiten von Verklebungen wurden in Anlehnung an DIN 53283 bestimmt.

Dabei wurden unvorbehandelte Alubleche als Fügeteile verwendet. Maße der Fügeteile: 2,5 cm x 10,5 cm x 0,15 cm (Breite x Länge x Stärke).

Die Schichtstärke des Plastisols in der Klebfuge wurde mittels Distanzstücke auf 2 mm eingestellt.

2906134

- 14 - 16

Die Füge­teile wurden bei 160 °C 30 Minuten lang erhitzt und dabei 15 mm überlappend verklebt.

Dabei wurden die in der Tabelle aufgeführten Bindefestigkeitswerte erhalten:

030035/0216

Tabelle I

Bindefestigkeit an unvorbehandeltem Alu

Erf.gem. Beispiel	Haftvermittler- bezeichnung	Zusammensetzung	Kennzahlen	Zusatz- menge Haftver- mittler Gew.-%	Bindefestigkeit N/mm ²
1	A	Reaktionsprodukt aus dime- risiertem IPDI und DTA-MiBK- Ketimin, 70%ig in Shellsol A	AZ: 170 NCO: 0	1,0	3,94
2	B	Reaktionsprodukt aus Isocya- nurat auf Basis TDI u. HDI u. DTA/MiBK-Ketimin, 50%ig in Butylacetat/EGA	AZ: 105 NCO: 0	1,0	3,26
3	C	Reaktionsprodukt aus trimeri- siertem IPDI und DTA/MiBK- Ketimin, 70%ig in EGA/Xylol 1 : 2	AZ: 154	1,0	2,95
4	D	Reaktionsprodukt aus Tri- glycidylisocyanurat und DTA-MiBK-Ketimin, 70%ig in EGA	AZ: 285	1,0	3,62
5	E	Reaktionsprodukt aus Poly- caprolacton-diol, trimerisier- tem IPDI und DTA/MiBK-Ketimin 50%ig in EGA/Xylol 1 : 2	AZ: 41	1,0	3,68

030035/0216

2906134

17

Tabelle II

Vergleichs- beispiel	Zusammensetzung	Zusatzmenge Haftvermittler Gev.-%	Bindefestigkeit an unvorbehan- deltem Aluminium in N/mm
1	Handelsübliches Isocyanurat auf Basis IPDI * gemäß der DE-AS 24 19 016	1,0	0,3
2	Mischung von 60 Gew.-Teilen Isocyanurat * + 40 Gew.-Teilen Hexamethylen-diamin-MiBK-Ketimin gemäß der DE-OS 22 21 170	1,0	0,73
3	Uretidiongruppen enthaltendes Additionsprodukt aus 2 Mol Iso- phorondiisocyanat	1,0	keine Haftung
4	Beispiel gemäß Hauptpatent aus DTA**/MiBK**-Ketimin und Iso- phorondiisocyanat im Molverhältnis 2 : 1 verknüpft	1,0	0,41
5	Reaktionsprodukt aus dimerisiertem TDI u. DTA/MiBK-Ketimin, 40%ig in Shellsol A	1,0	keine Haftung

* Isocyanurat wie in erfindungsgemäßem Haftvermittler E

** DTA = Diäthylentriamin

MiBK = Methylisobutylketon

030035/0216

2906134

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.